

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145565

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

C09D 5/38
C09D 5/00

(21)Application number : 04-300157

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1992

(72)Inventor : MURAMATSU MASATAKA
OBARA KOICHI
KOYAMA MASAACKI

(54) WATER-BASE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. excellent in adhesion in recoating by mixing a water-base resin, a crosslinker, a metallic pigment, a coloring pigment. and an extender comprising barium sulfate or aluminum silicate in a specified wt. ratio.

CONSTITUTION: The compsn. is obtd. by mixing a water-base resin (e.g. an acrylic acid/hydroxyethyl acrylate/methyl acrylate copolymer), a crosslinker (e.g. methoxymethylolmelamine), a metallic pigment (e.g. an aluminum pigment), a coloring pigment (e.g. quinacridone red), and an extender comprising at least either barium sulfate or aluminum silicate in an amt. of the sum of the metallic pigment, the coloring pigment, and the extender of 20-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. compsn. When applied to a clear coating film, the compsn. forms a coating film not separating from the clear film even when the clear film is not sanded.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

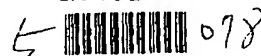
特開平6-145565

(43) 公開日 平成6年(1994)5月24日

(51) Int. Cl.⁵
C09D 5/38
5/00識別記号
PRF 7211-4J
PPT 6904-4J

F I

【添付書類】



審査請求 未請求 請求項の数1 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-300157

(22) 出願日 平成4年(1992)11月10日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 村松 正隆

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 小原 浩一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 リコート密着性に優れ、かつ、コスト上昇、貯蔵安定性、耐水性等の低下を伴わない水性塗料組成物を提供する。

【構成】 水性樹脂、架橋剤、メタリック顔料および着色顔料からなる水性メタリック塗料であって、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウムの少なくとも一方よりなる体質顔料を添加して、塗料固形分中のメタリック顔料、着色顔料および体質顔料の総量を20～30重量部に調整することを特徴とする水性塗料組成物。

(2)

特開平6-145565

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性樹脂、架橋剤、メタリック顔料および着色顔料を含む水性メタリック塗料において、硫酸バリウムおよびケイ酸アルミニウムのうちの少なくとも一方からなる体質顔料を含み、塗料固形分100重量部中のメタリック顔料、着色顔料および体質顔料の総量が20～30重量部に調製されていることを特徴とする水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、リコート密着性に優れた水性メタリック塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車等のメタリック塗装は、

① 電着塗装によりプライマー等の下塗りを塗装し、焼付硬化する、

② 中塗りを塗装し、焼付硬化する、

③ 熱硬化型メタリック塗料（以下、メタリック塗料という）を塗装する、

④ メタリック塗料を焼き付けずに、いわゆるウェット・オン・ウェットで熱硬化型クリヤー塗料（以下、クリヤー塗料という）を塗装する、

⑤ メタリック塗膜層とクリヤー塗膜層を同時に焼付硬化する、という方法で行われている。この③～⑤の工程を特にツーコートワンベーク方式という。

【0003】この従来方法に使用されるメタリック塗料は、有機溶剤を希釈剤として用いる溶剤型の塗料が主であった。しかしながら、溶剤型のメタリック塗料の使用は、有機溶剤による公害の防止、労働環境および省資源の面から制限される傾向にある。このため、希釈剤として水を用いる水性塗料組成物が注目されるようになった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】自動車等の塗装工程において、塗装終了後、ブツ等の塗膜異常が発生したときは、必要に応じてサンディングを行ってから、メタリック塗料→クリヤー塗料の再塗装が実施される場合がある。ところが、水性メタリック塗料に使用される水性樹脂は一般に高極性であり、クリヤー塗膜上に再塗装した場合のヌレ性が悪く、水性メタリック塗料は従来の溶剤型メタリック塗料に比べて、再塗装した時にクリヤー塗膜との間でハガレやすい（以下、リコート密着性という）という問題点があった。

【0005】そこで、この発明は、リコート密着性に優れた水性塗料組成物を提供することを課題とする。さらに、コスト上昇、貯蔵安定性、耐水性等の低下を伴わない水性塗料組成物を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、この発明の水性塗料組成物は、水性樹脂、架橋剤、

メタリック顔料および着色顔料を含む水性メタリック塗料において、硫酸バリウムおよびケイ酸アルミニウムのうちの少なくとも一方からなる体質顔料をさらに含み、塗料固形分100重量部中のメタリック顔料、着色顔料および体質顔料の総量が20～30重量部に調製されていることを特徴とする。以下に各構成成分について述べる。

(I) 水性樹脂

この発明で使用される水性樹脂は次のような被膜形成性重合体である。すなわち、共重合しうるエチレン性モノマーのうち、酸性基含有エチレン性モノマーが3～15重量%、水酸基含有エチレン性モノマーが10～40重量%および他のエチレン性モノマーを残部とするモノマー混合物を共重合させて得られる数平均分子量が6000～50000の共重合体の少なくとも一部を塩基性物質で中和して得られる被膜形成性重合体である。

【0007】酸性基含有エチレン性モノマーは水性塗料組成物に水溶性を付与するものであり、酸性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。カルボキシル基を有するエチレン性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸等が挙げられる。スルホン酸基を有するエチレン性モノマーとしては、 α -ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げられる。なお、酸性基含有エチレン性モノマーの酸性基の一部はスルホン酸基であることが好ましい。スルホン酸基は硬化促進効果があるからである。

【0008】水酸基含有エチレン性モノマーは、水性塗料組成物を硬化させるための硬化反応点であり、たとえば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール等が挙げられる。

【0009】上記モノマーと共重合しうる他のエチレン性モノマー（以下、「他のエチレン性モノマー」という。）としては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸 n -オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル等のメタクリル酸アルキルエステル、イタコン酸ジメチル等のイタコン酸エステル、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸エステル、フマル酸ジメチル等のフマル酸エステル、スチレン、 α -メ

3

チルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリルニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0010】被膜形成性重合体を得るために用いる共重合体を調製するためのモノマー混合物は、少なくとも上記の3種のエチレン性モノマーを含有するものである。その組成は次のような割合にする。酸性基含有エチレン性モノマーは3~15重量%である。3重量%より少ないとこの発明の水溶性塗料組成物の水への分散溶解が不良で安定性が低下し、15重量%より多いと塗膜の耐水性が低下するので好ましくない。水酸基含有エチレン性モノマーは10~40重量%である。10重量%より少ないと塗膜の硬化が不十分で、付着性、耐水性等の膜物性が低下し、40重量%より多いと塗膜の耐水性が低下するので好ましくない。他のエチレン性モノマーは残りの重量%の範囲内で加えることができる。

【0011】この発明の被膜形成性重合体を得るために用いる共重合体は、数平均分子量が6000~50000、好ましくは8000~30000のものであり、上記のモノマー混合物を通常の方法で重合することにより得られる。たとえば、上記のモノマー混合物を公知の重合開始剤と混合し、重合可能な温度に加熱した溶剤を含む反応容器中へ滴下して熟成することによりこの共重合体を得ることができる。重合開始剤としては、たとえば、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化化合物、アゾビスリブアノキサ酸、アゾビスイソブチロニトリル等の有機アゾ化合物等が挙げられる。溶剤としては、特に限定はされないが、たとえば、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、酢酸エチル等のエステル類、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカビトール等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、*t*-ブタノール、イソブタノール、*n*-ブタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、エタノール等のアルコール等が挙げられる。

【0012】この発明の被膜形成性重合体は、上記共重合体の酸性基を一部もしくは全部中和することにより得られる。中和化は常法に従って、カルボキシル基等の酸性基を、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、トリエチルアミン、モノ

(3)

特開平6-145565

4

イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モルホリン、メチルモルホリン、ピペラジン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の塩基性物質で中和することによって行われる。中和化に使用される塩基性物質の量は、共重合体の酸性基に対して0.3~1.2当量である。

(II) 架橋成分

この発明に用いる架橋成分は、前述の被膜形成性重合体を加熱硬化させるものであり、アミノ化合物、イソシアネート化合物およびエポキシ化合物のうちの少なくとも1種である。このような架橋成分としては、たとえば、メトキシメチロールメラミン、イソブトキシ化メチロールメラミン、*n*-ブトキシ化メチロールメラミン等のアルコキシ化メラミンホルムアルデヒド縮合物（メラミンホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドの縮合物のアルコキシ化物）、エポコート828、エポコート1001、エポコート1004（シェルケミカル社製）、エポライト40E、エポライト400E、エポライト#1600、エポライト#721（共栄油脂社製）等の2つ以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物およびブロック化ポリイソシアネート等が挙げられる。

(III) 着色顔料、メタリック顔料

着色顔料は、溶剤型塗料で一般に使用されているものを必要に応じて使用する。メタリック顔料中、アルミニウム顔料は、ガスの発生を抑制するために水性用処理をしたものを使用する。

(IV) 体質顔料

硫酸バリウム体質顔料、ケイ酸アルミニウム体質顔料を使用することができる。塗膜の光沢や外観に影響を与えないものを選ぶ必要がある。なお、メタリック顔料、着色顔料を増量すると、貯蔵安定性が低下し、コストも上昇する。そこで、顔料濃度は体質顔料により調整する。

【0013】この発明の水溶性塗料組成物は、必要に応じてウレタンエマルジョン、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の塗料添加剤を使用してもよい。以上の各構成成分は下記の組成比で使用する。

(I)/(II)=90/10~50/50
・90/10以上のときは耐水性等の塗膜性能が劣る。

【0014】・50/50以下のときは貯蔵安定性が低下する。

$$\{ (III) + (IV) \} / \{ (I) + (II) + (III) + (IV) \} \times 100$$

$$= 20 \sim 30 (\%)$$

.....PWC (顔料重量濃度) (%)

・20%以下のときはリコート密着性が不良である。
・30%以上のときは光沢等の塗膜外観、耐侯性が低下する。

ここで、

(I) 水性樹脂

(II) 架橋成分

(III) 着色顔料、メタリック顔料

50 (IV) 体質顔料

(4)

特開平6-145565

5

6

である。

【0015】

【作用】この発明の水溶性塗料組成物は、従来の溶剤型塗料比で樹脂分に対する顔料濃度を高くしているため、密着性阻害因子であるひずみの発生を緩和させて、リコート密着性を高めることができる。

【0016】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

1. 水性樹脂の合成

攪拌機、温度調整機、冷却管を備えた1リットルの反応容器に、ジブチルジグリコール35重量部を仕込み、攪拌下で120℃に昇温した。その後、スチレン10重量部、メチルメタクリレート40.6重量部、エチルヘキシルアクリレート21.6重量部、2-ヒドロキシエ

チルメタクリレート18.6重量部、メタクリル酸9.2重量部、カヤエステルO（化薬アクソ社製 有機過酸化化物）2.5重量部を3時間で滴下重合させた。この樹脂ワニス135重量部とジメチルエタノールアミン9.0重量部を混合し、50℃で脱イオン水213重量部を添加して、水溶性樹脂を合成した。

2. 顔料分散ペーストの合成

1リットルのステンレス製容器に、顔料、水性樹脂、純水を表1に示す配合で仕込んだ。ディスパーで10分間攪拌した後、ガラスビーズ（東芝社製 503B）を700g入れ、レッドデビルで30分間分散して顔料分散ペーストを得た。

【0017】

【表1】

	カーボン ブラック	キナクリド ンレッド	酸化鉄 レッド	シャニン ブルー	シャニン グリーン	硫酸 バリウム
顔料 (g)	9.0	40.0	40.0	40.0	40.0	80.0
水性樹脂 (g)	177.7	174.6	174.6	174.6	174.6	153.4
純水 (g)	113.3	115.4	115.4	115.4	115.4	106.6
計 (g)	300.0	330.0	330.0	330.0	330.0	340.0

【0018】-実施例1-

1リットルのステンレス製容器に、アルミニウムペースト（アルミニウム分70%）36.3g、水性樹脂165g、純水75gを仕込み、ディスパーで10分間攪拌した。次に、ディスパーで攪拌しながら、キナクリドンレッドペースト12.4g、酸化鉄レッドペースト2.5g、シャニンブルーペースト12.4g、硫酸バリウムペースト132.6g、水性樹脂360.6g、メラミン樹脂（住友化学製 スミマルM50W、固形分80%）90g、消泡剤（BYK社製 BYK022）0.5gを添加した。この後20分間ディスパーで攪拌して、水性メタリック塗料を得た。

【0019】-実施例2〜5および比較例1〜3-

顔料の配合比を表2に示すようにした以外は実施例1と同様にして水性メタリック塗料を得た。得られた水性メタリック塗料について、リコート密着性、貯蔵安定性、耐水性を以下のように評価した。

試験塗板の作成；リン酸亜鉛処理鋼板に日本ペイント株式会社製電着塗料パワートップU80および中塗塗料オルガP-2グレーを塗装した工程試験板に、この発明の水溶性メタリック塗料を塗装した。この後、プレヒートを80℃で6分実施して、日本ペイント株式会社製アクリルメラミンクリアー塗料スーパーラックO150クリアーを塗装し、試験に供した。

リコート密着性；試験塗板を160℃で20分焼き付け後、再度、この発明の水溶性メタリック塗料を塗装した。

次に、80℃で6分プレヒートを実施した後、日本ペイント株式会社製アクリルメラミンクリアー塗料スーパーラックO150クリアーを塗装し、120℃で20分焼き付けを行った。この試験板に、NTカッターで2mm間隔の基盤目を100個作成し、この部分で接着テープによる剥離試験を実施して、剥離の程度を評価した。

【0020】○…全く剥離の無いもの

△…剥離箇所が1〜10個

×…剥離箇所が10〜100個

貯蔵安定性；水性メタリック塗料を、イオン交換水で30秒±1秒/＃4FC/20℃に希釈し、密閉容器中で40℃で10日貯蔵して、貯蔵前後の粘度の変化を評価した。

【0021】○…粘度変化10秒以下

△…粘度変化10〜20秒

×…粘度変化20秒以上

耐水性；試験塗板を140℃で20分焼き付け後、40℃の温水に240時間浸漬し、水洗して塗面を観察し、以下のように評価した。

【0022】○…全く塗面の変化の無いもの

△…塗面が僅かに艶引けするもの

×…塗面が白化したもの

以上の結果を表2に示した。なお、表2において(1)は水性樹脂、(11)は架橋成分を表す。

【0023】

【表2】

50

(5)

特開平6-145565

7

8

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
PWC (顔料重量濃度) (%)	アルミニウム顔料	8.5	8.5	1.5	8.5	8.5	8.5	8.5	—
	カーボンブラック	—	—	1.4	—	—	—	—	3.5
	キナクリドンレッド	0.5	0.5	2.2	0.5	0.5	0.5	0.5	5.5
	酸化鉄レッド	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8
	シャニンブルー	0.5	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	シャニンググリーン	—	—	1.4	—	—	—	—	3.5
	体質顔料	10.4	15.4	13.2	10.4	10.4	—	21.0	—
	Total	20.0	25.0	20.0	20.0	20.0	9.6	30.6	13.3
(I) / (II)		7/3	7/3	7/3	8/2	6/4	7/3	7/3	7/3
リコート密着性		○	○	○	○	○	×	○	△
貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○	×
耐水性		○	○	○	○	○	○	△	○

【0024】

【発明の効果】この発明の水溶性塗料組成物は、リコート密着性に優れるので、塗装終了後に水性メタリック塗料をクリアー塗膜上に再塗装する場合に、サンディングを

行わなくても、ヌレ性がよく、クリアー塗料との間でハガれることもない。また、この水性塗料組成物は、コスト上昇、貯蔵安定性、耐水性等の低下を伴わない。

フロントページの続き

(72)発明者 小山 正明

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ベ
イント株式会社内